

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-101102  
 (43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl. G01N 1/22

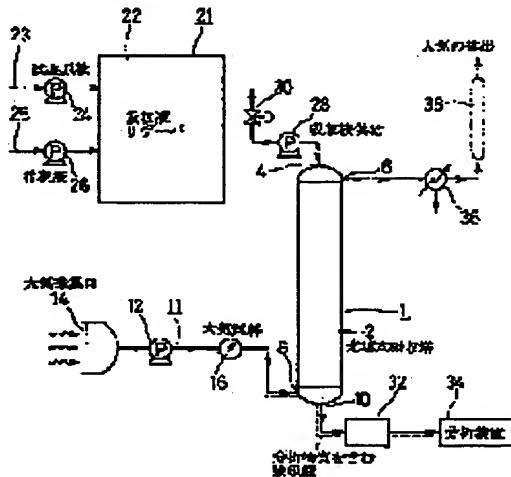
(21)Application number : 06-261788 (71)Applicant : SHIMADZU CORP  
 (22)Date of filing : 30.09.1994 (72)Inventor : WATABE KATSUNORI

## (54) SAMPLING DEVICE FOR SAMPLE IN ENVIRONMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate continued or intermittent monitoring of the measuring of the atmospheric environment.

CONSTITUTION: A packed tower 2 is furnished in which atmosphere sample and an absorbent liquid are allowed to flow countercurrently and the intended component of the atmosphere sample is absorbed into the absorbent liquid, wherein the atmosphere sample is continuously supplied by a pump 12 to the tower 2 at a constant rate of flow from an atmosphere sample supply port 8, and the absorbent liquid is supplied by a constant flow pump 28 from an absorbent liquid reserver 22 at a constant rate of flow through an absorbent liquid supply hole 4 at the top of the tower 2. The intended component of the atmosphere sample is absorbed in the absorbent liquid, taken out from an absorbent liquid takeout hole 10 at the bottom of the tower 2, and supplied as the sample to an analyzing device 34.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-101102

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 1/22

識別記号

庁内整理番号

S

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-261788

(22)出願日 平成6年(1994)9月30日

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 渡部 勝彌

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所三条工場内

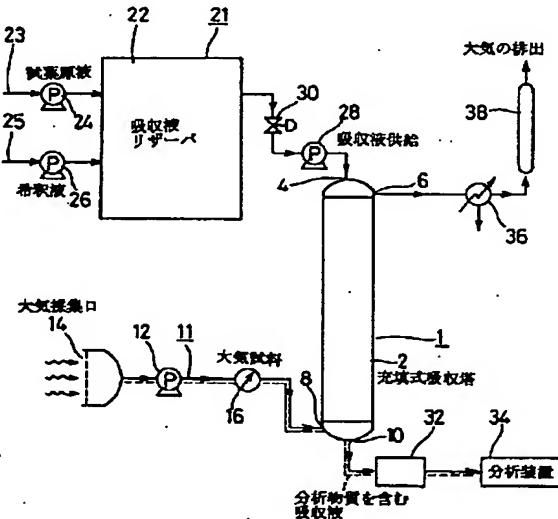
(74)代理人 弁理士 野口 篤雄

(54)【発明の名称】 環境中の試料採取装置

(57)【要約】

【目的】 大気環境測定において連続又は継続した監視を容易にする。

【構成】 大気試料と吸収液とを向流させて大気試料中の目的成分を吸収液に吸収させる充填塔2を備え、大気試料はポンプ12により充填塔2の大気試料供給口8から一定流量で連続して充填塔2内へ供給され、吸収液は吸収液リザーバ22から定流量ポンプ28により充填塔2の上端の吸収液供給口4から一定流量で供給される。大気試料中の目的成分は吸収液に吸収されて充填塔2の下端の吸収液取出し口10から取り出されて分析装置34の試料に供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】充填塔の上端部に吸収液供給口と排気口とを有し、下端部に大気試料供給口と吸収液取出し口とを有し、充填塔内で大気試料と吸収液とを向流させて大気試料中の目的成分を吸収液に吸収させる充填式吸収塔と、ポンプを備え大気採取口から吸引した大気を一定流量で連続して又は間欠的に繰り返して前記大気試料供給口から吸収塔内へ供給する大気試料供給機構と、大気試料中の分析目的成分を吸収する吸収液を一定流量で連続して又は大気試料の供給に対応させて間欠的に繰り返して前記吸収液供給口から吸収塔内へ供給する吸収液供給機構とを備え、前記吸収液取出し口から取り出された吸収液を分析装置の試料に供するようにしたことを特徴とする試料採取装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は環境中の有害汚染物質などの目的成分を採取して分析装置の試料とするための試料採取装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】大気中の微量有害物質を採取し濃縮する採取及び前処理方法としては、(1) キャニスター捕集及び冷却濃縮方法、(2) TenaxGC (登録商標) や活性炭などの充填剤を充填したカラムを用いる吸着管方法、(3) 反応捕集や吸収捕集を行なうインピンジャー捕集方法、(4) ウレタンフォームとガラス濾紙を用いる捕集方法などが行なわれている。これらの方法は、測定対象物質がそれぞれ限定されており、広範囲な物質に対応できるものではない。また、環境測定においては長期間にわたって継続して監視できることが要求されるが、継続監視に関しては(1)と(2)の方法において対応できる装置が僅かに提案されているのみである。

【0003】環境測定では、大気とともに重要なものとして、水質分析や食品分野での飲料水分析、医薬品分析がある。それらの分野では試料成分を濃縮したり単離したりする前処理工程が必要である。特に環境分析では連続又は間欠的に繰り返して継続して監視することが要求されている。

【0004】水中のトリハロメタンや揮発性炭化水素、飲用医薬品や飲料中の成分、香氣、臭気などの分析の際には、目的成分をバッチ式のバージ・アンド・トラップ方法で選択的に濃縮を行なっている。バージ・アンド・トラップ方法では、一定容量の容器に試料を入れ、不活性ガスをバーリングさせて揮発性分析対象成分を気化させ、それを捕集して分析装置の試料としている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】大気環境測定においては、上記の(1)～(4)の方法にはそれぞれ次のような問題がある。

(1) の方法は連続捕集が難しい。もし敢えて連続操作が可能なようにしようとなれば装置が極めて複雑化する。

(2) の方法は気体捕集量に限界があり、また条件設定までの検討に多大の労力を必要とする。

(3) の方法は連続的な捕集は不可能であり、県賊的に捕集しようとしても測定者の作業量が多大になる。

(4) の方法は成分種別の採取には向きである。

そこで、本発明の目的は大気環境測定において連続監視又は間欠的に繰り返して継続して監視するのが容易になるような気体試料採取装置を提供することである。

【0006】水質分析など試料として液体を扱う分析においては、分析装置としてガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC/M) などが用いられるが、バージ・アンド・トラップ方法で試料水中の目的成分を気化させて得た試料は不活性ガスにより希釈されていて、分析装置の検出感度以下の試料となっていることが多い。そのため、そのように採取された試料は濃縮する必要があるが、従来の方法では容器の容量が定まっているため、検体濃度に応じて容器を交換する必要があること、またバッチ式のため連続した監視が原理上不可能であるという問題を備えている。また試料水中に不活性ガスをバーリングするだけではバージ効率が悪いため、大量の不活性ガスを必要とし、その意味でも試料成分が希薄になる。

そこで、試料として液体試料を扱う場合には、試料中の目的成分をバージする際の機械的操作をより簡素化するとともに、気液接触面積を増大させてバージ効率を高めることが必要である。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では大気環境測定を連続して又は継続して実行できるようにするために、吸収液で目的成分を抽出し、必要に応じて濃縮をして分析装置の試料とする。好ましくは目的成分の採取から分析までを一貫した流れの中で行なうようにし、目的成分に応じた分別捕集を行なうために目的成分に対応した吸収液を選択して使用する。

【0008】本発明の試料採取装置は充填塔の上端部に吸収液供給口と排気口とを有し、下端部に大気試料供給口と吸収液取出し口とを有し、充填塔内で大気試料と吸収液とを向流させて大気試料中の目的成分を吸収液に吸収させる充填式吸収塔と、ポンプを備え大気採取口から吸引した大気を一定流量で連続して又は間欠的に繰り返して大気試料供給口から吸収塔内へ供給する大気試料供給機構と、大気試料中の分析目的成分を吸収する吸収液を一定流量で連続して又は大気試料の供給に対応させて間欠的に繰り返して吸収液供給口から吸収塔内へ供給する吸収液供給機構とを備えており、吸収液取出し口から

取り出された吸収液を分析装置の試料に供するようにしたものである。大気環境測定において用いる分析装置の主なものとしては、ガスクロマトグラフ（GC）、GC/MS、液体クロマトグラフ（LC）、原子吸光分光光度計（AA）などがある。

【0009】

【実施例】図1は一実施例を概略的に示したものである。吸収塔1は大気試料と吸収液とを向流させて大気試料中の目的成分を吸収液に吸収させる充填塔2を備えている。充填塔2の上端部には吸収液供給口4と排気口6が設けられ、下端部には大気試料供給口8と吸収液取出し口10が設けられている。11はポンプ12を備えて大気採取口14から吸引した大気を一定流量で連続して又は間欠的に繰り返して大気試料供給口8から充填塔2内へ供給する大気試料供給機構である。大気試料供給機構11の大気採取口14には大気中の埃などの固体分を除去するフィルタが設けられている。16は流量計である。21は大気試料中の分析目的成分を吸収する吸収液を一定流量で連続して又は大気試料の供給に対応させて間欠的に繰り返して吸収液供給口4から充填塔2内へ供給する吸収液供給機構である。吸収液供給機構21は吸収液リザーバ22に一定濃度に調製された吸収液を収容し、定流量ポンプ28によりその吸収液を一定流量で充填塔2の上端の吸収液供給口4から供給する。30は吸収液供給流路の開閉弁である。吸収液リザーバ24に収容する吸収液を調製するために、リザーバ22には冷暗所に保存された高濃度原液を必要に応じて原液供給ポンプ24により供給する流路23と、ポンプ26により希釈液を供給する流路25が設けられている。

【0010】充填塔2の排気口6は大気開放されるが、大気汚染防止のために、その排気用流路には必要に応じて排ガス洗浄システムとして冷却捕集器36と吸収管38を設置しておいてもよい。図1において、破線は分析対象物質の流れを表わしている。また、各部の動作をコンピュータに基づく集中システムにより制御される。

【0011】次に、この実施例を用いてアミン類を捕集する場合の例を説明する。吸収液としてニンヒドリン溶液を用いる。吸収液リザーバ22には冷暗所に保存した高濃度溶液をポンプ24により必要に応じて供給し、同時にポンプ26から希釈液を混入して吸収液を調製しリザーバ22に蓄える。リザーバ22の吸収液は定流量ポンプ28により充填塔2の上端から供給され、充填塔2に入った吸収液は充填塔内で充填剤の表面を伝わりながら重力により下部へ流下する。一方、サンプルの大気は採取口14からポンプ12で吸入され、一定流量で充填塔2の下部から充填塔2内に入り、吸収液と接触しながら上部へと移動し、排気口6から排出される。

【0012】大気試料中のアミン類は充填塔2内で吸収液中のニンヒドリンと反応して吸収され、ニンヒドリン

誘導体となって吸収液とともに下部の吸収液取出し口10から充填塔2の外に出る。アミンを含んだ吸収液はそのまま高速液体クロマトグラフ（HPLC）や紫外（UV）や蛍光の分光光度計などの分析装置34で直接分析してもよく、必要があれば濃縮装置32によりアミン成分を濃縮させた後、分析装置34に導いて分析する。

【0013】環境分析において瞬間値が必要な場合は、吸収液取出し口10から取り出された吸収液を順次分析すればよく、長時間にわたる積分値が必要とされる場合は、吸収液取出し口10から取り出された吸収液の一定時間分をいったん容器に溜めた後、HPLCやUV分析装置で分析すればよい。

【0014】分析装置としてガスクロマトグラフを用いる場合は、吸収液として塩酸を用い、アミン類を塩酸に吸収させ、濃縮装置32の位置で苛性ソーダ溶液と無水酢酸（又は無水トリフルオロ酢酸など）を加えて誘導体化した後に、ガスクロマトグラフで分析するのが適当である。大気中の有機酸、フェノール類、難揮発性物質、無機有害ガスなどを測定する場合は、吸収液をそれらの目的成分を吸収するものに交換することにより対応することができる。

【0015】図2は液体試料中の目的成分をGC/MSなどの分析装置で測定するための試料とするための試料採取装置の例を示したものである。図2(A)において、吸収塔50には図2(B)に拡大して示されるように充填剤52が充填されており、その充填剤の隙間を上方から試料検体が流下し、下方から不活性ガスがバージガスとして上昇する。54は吸収塔の塔壁、56はバージガスの流れ、58は試料検体を表わしている。

【0016】吸収塔50の下部と上部には穴のあいた仕切り板60、62が取りつけられ、その仕切り板60と62の間の空間に充填剤52が充填されている。吸収塔50内の下端部と上端部には充填剤の存在しない空間が形成されている。吸収塔50内の下部の空間にはバージガスとして不活性ガスを供給するバージガス流路64が設けられている。66はバージガスの供給を調節する電磁弁である。また、吸収塔50の下端には廃液検体を排出する排出口68が設けられている。

【0017】吸収塔50の上端には試料検体をポンプ70により供給する検体供給流路が接続され、また上端部には分析対象成分をバージしたバージガスを取り出すバージガス出口72が接続され、バージガス出口72につながる取出し流路74はトラップ装置76へ導かれている。トラップ装置でトラップされた分析対象成分が分析装置へ導かれて分析がなされる。

【0018】図2の装置の動作を説明すると、吸収塔50の上端からポンプ70により試料検体を流し、吸収塔50の下端部からバージガスを流す。試料検体中の揮発物質はバージガスに乗って出口72から吸収塔外に運び出され、冷却トラップなどのトラップ装置76でトラップ

される。

【0019】連続バージの場合はこのままの状態で試料検体を一定速度で吸収塔50に供給する。バッチ操作の場合は、吸収塔50の上端に洗净水を供給する洗净水供給口を設けておく。吸収塔50の下端部からバージガスを供給し、吸収塔50の上端から所定量の試料検体を供給した後、試料検体の供給をいったん停止する。そして、分析成分のバージを終了した後、バージガスの供給もいったん停止する。その後、吸収塔50内に洗净水を流して内部を洗净した後、再びバージガスを流し、内部の揮発成分を完全に除去する。その後、上端からの試料検体の供給と下端からのバージガス供給に戻る。

【0020】図2のような向流式の吸収塔50を用いたバージにおいては、揮発成分の追出し効率は、バージガス流量Gと試料検体液マトリックスの流量Lとの比によって定まる。ある成分の分配係数Kが次の(1)式で示される条件を満たすときは、その成分は効率よくバージされてトラップされる。

$$K < L/G \quad (1)$$

【0021】一方、次の(2)式が満たされるような条件下では、その成分は試料検体とともに出口68から流出する。

$$K > L/G \quad (2)$$

分配係数Kはエンタルピー $\Delta H$ と関係し、高沸点成分ではKが大きくなるため、上記の(2)式の条件に当て嵌まるようになり、GC/MS分析で不要な高沸点成分を除去するに好都合になる。また、バージガスによる追出し速度はKG/Lが大きいほど大きくなる。

【0022】図2の装置を用いた環境監視装置の一例を図3に示す。(A)と(B)は試料を採取する部分を示したものであり、試料検体供給のためのポンプ70は、(A)では工場で製品が流れるライン80に開閉弁82を介して取りつけられる。また河川84から試料水を採取するときは、直接河川からポンプ70により試料を取り込む。

【0023】吸収塔50を含む図2の試料採取装置は、図3(C)のように、バージガス出口72からのバージガス流路74がトラップ装置76へ導かれ、トラップされた目的試料成分がGC/MSなどの分析装置86により分析される。88はこの試料採取装置の検体供給流量やバージガス流量を制御したり、トラップ装置76の動作を制御したり、分析装置86の動作を制御するとともに、分析装置86で得られたデータの処理も行なう制御・データ処理及び管理システムである。

【0024】図2の装置を用いると次のような効果を達成することができる。向流方式により試料検体にバージガスを接触させるので、検体濃度変化に対する適用範囲が飛躍的に拡大され、連続バージが可能になる。また、分析終了後の洗净操作などを含め、全体としてプロセスが簡素化され、装置が簡素化される。吸収塔を採用して

いるので、気液接触面積の飛躍的拡大と試料検体液の薄膜化により、バージ効率が極めて高まる。また従来のバーリングで起こる飛沫発生が抑えられ、ライン汚染が抑えられる。このように、監視の連続化を可能にし汚染問題などを解決し、フローシステムとしてオンライン監視システムを構築するのが容易となる。

【0025】試料として液体試料を扱う場合の態様は次のようになる。内部に充填剤が充填され、上端部には液体の試料検体を供給する検体供給口とバージガスにより追い出された揮発成分の分析対象成分を取り出すバージガス出口を有し、下端部にバージガスを供給するバージガス供給口とバージガスと接触した後の廃液を排出する排出口を有する吸収塔と、前記吸収塔の上端の検体供給口から吸収塔内に一定流量で試料検体を供給する検体供給機構と、吸収塔の下端部のバージガス供給口から一定流量で不活性ガスを供給するバージガス供給手段と、吸収塔の上端部のバージガス出口に接続され、バージガスにより追い出された分析対象成分をトラップするトラップ装置と、を備えたことを特徴とする試料採取装置。

【0026】

【発明の効果】本発明の大気監視用試料採取装置では、吸収塔を用い、大気試料と吸収液を吸収塔内で向流させて接触させるようにしたので、多段捕集と原理的に同等となって捕集効率が向上し、また飛沫逸散などによるサンブルロスを防ぐことができる。吸収液を連続して吸収塔に送り込めば、吸収効率が安定し、他の化学種による吸収液の劣化にも対応できる。吸収の選択性も吸収液の種類を変えることにより可能となり、広範囲な汚染物質に対応することができる。連続して安定捕集を行なうことがで、連続分析することが可能になる。液体で吸収させるので、連続化が容易で、分析機器の導入システム対応も容易となる。不安定物質についても吸収液に用いる試薬との反応を利用し、安定な誘導体に変えることで測定精度が高くなるなどの効果も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施例を示す概略構成図である。

【図2】液体試料中の揮発成分を採取する装置を示す図であり、(A)は概略構成図、(B)は(A)のb部分の吸収塔内を拡大して示す断面図である。

【図3】図2の装置を用いた環境監視装置の応用例を示す図であり、(A)は工場ラインからの検体採取部分を示す概略平面図、(B)は河川からの検体採取部分を示す概略図、(C)はこの採取装置を用いた監視装置を示すブロック図である。

【符号の説明】

1 充填式吸収塔

2 充填塔

4 吸収液供給口

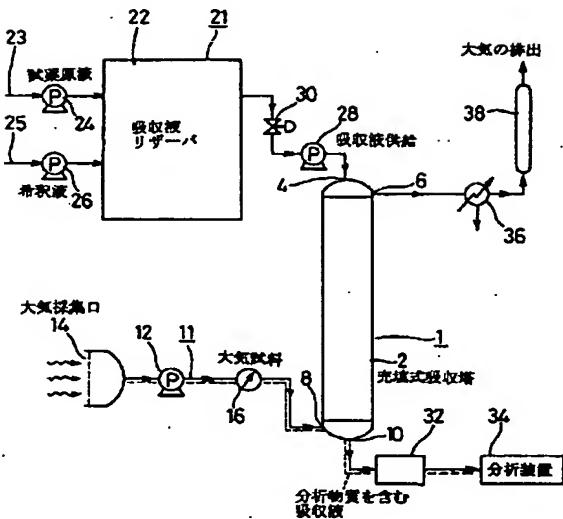
6 排気口

8 大気試料供給口

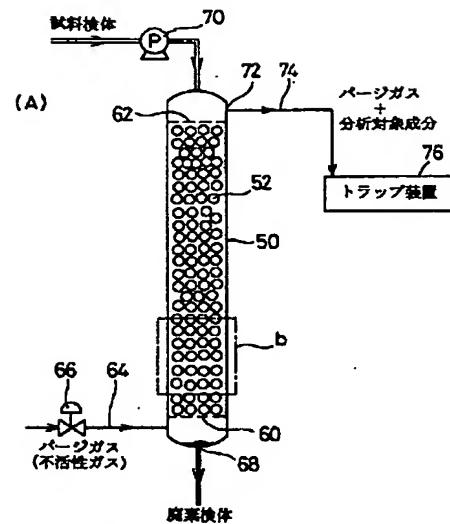
10 吸収液取出し口  
11 大気試料供給機構  
12 ポンプ  
14 大気採取口

7  
\* 21 吸収液供給機構  
22 吸収液リザーバ  
24, 26 ポンプ  
\*

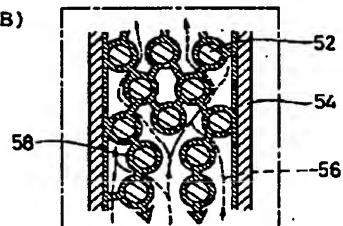
【図1】



【図2】



(B)



[図3]

